

(IV) after the process (1) is pref. oxidised at pH < 5, (e.g. 4), and introduced to the process, (2) after separat-

HITG 28.07.78
*J5 3014-678

E(5-L2, 31-F1, 31-H2, 34) J(1-E2).

ion of gypsum, where the generated gas is mixed with (1).
In the process (2), pH of the liq. is pref. controlled to < 5
(e. g. 3-4).

J53014678

⑨日本国特許庁
公開特許公報

⑩特許出願公開
昭53—14678

⑪Int. Cl.² 識別記号 ⑫日本分類 庁内整理番号 ⑬公開 昭和53年(1978)2月9日
B 01 D 53/34 // 1 0 8 13(7) B 611 7404—4 A 発明の数 1
B 01 D 53/14 B A V 13(7) A 11 7305—4 A 審査請求 未請求
B 01 D 53/16 B A V (全 5 頁)

⑭排煙の脱硫脱硝同時処理方法

⑮特 願 昭51—89060

⑯出 願 昭51(1976)7月28日

⑰発 明 者 大田雅夫

呉市宝町3番36号 バブコック

日立株式会社呉研究所内

同

勝田康常

呉市宝町3番36号 バブコック

日立株式会社呉研究所内

同

植田昭雄

呉市宝町3番36号 バブコック

日立株式会社呉研究所内

⑰発 明 者 有田慎太郎

呉市宝町3番36号 バブコック

日立株式会社呉研究所内

同

沖浦邦夫

呉市宝町3番36号 バブコック

日立株式会社呉研究所内

同

秋山巖

呉市宝町3番36号 バブコック

日立株式会社呉研究所内

⑱出 願 人

バブコック日立株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6

番2号

⑲代 理 人

弁理士 中村純之助

明 細 書

1 発明の名称 排煙の脱硫脱硝同時処理方法

2 特許請求の範囲

(1) 排煙中の硫黄酸化物および窒素酸化物を、エチレンジアミン四酢酸の鉄キレートで代表される遷移金属元素の錯化物と、アルカリ金属、アルカリ土類金属およびアンモニウムの塩の1種以上とを含んでなる混合液を吸収液として用いる同時吸収処理法において、

(イ) 排煙との気液接触により窒素酸化物はイミドジスルホン酸塩およびスルファミン酸塩となし、硫黄酸化物は亜硫酸塩およびジチオン酸塩となす吸収工程、

(ロ) 該吸収工程で生成したイミドジスルホン酸塩、スルファミン酸塩、亜硫酸塩、ジチオン酸塩を含む吸収液を、濃縮し、冷却し、冷却した溶液にアルカリ土類金属の水酸化物を加えて、処理して固形物を析出せしめて、それらによる析出固形物を固液分離により分離する、液

縮—冷却—アルカリ土類金属水酸化物処理—固液分離の工程、

(ハ) 該液縮—冷却—アルカリ土類金属水酸化物処理—固液分離の工程で得られた固形物を加熱分解する固形物焼処理工程、

とを含んでなることを特徴とする排煙の脱硫脱硝同時処理方法。

(2) 該吸収液はエチレンジアミン四酢酸の鉄キレートで代表される遷移金属元素の錯化物と、少なくともナトリウム塩を含むアルカリ金属、アルカリ土類金属およびアンモニウムの塩類の一種以上よりなるものを含んでなり、該固形物焼処理工程により得られた分解残留物を水洗して得られるアルカリ金属等の硫酸塩溶液は該吸収液中に戻すことからなる特許請求の範囲第1項記載の排煙の脱硫脱硝同時処理方法。

(3) 該吸収工程において硫黄酸化物と窒素酸化物を吸収した吸収液を、pH約5以下、好ましくはpH4付近において酸化処理し、発生ガスは吸収工程における被処理排煙中に送入し、酸化処理後、

の液を用いて石膏を生成せしめ、該石膏を除去した液を用いて濃縮-冷却-アルカリ土類金属水酸化物処理を行なう特許請求の範囲第1項あるいは第2項記載の排煙の脱硫脱硝同時処理方法。

(4) 濃縮-冷却-アルカリ土類金属水酸化物処理-固液分離の工程における濃縮は pH 5 以下、好ましくは 3~4 に維持して行なう特許請求の範囲第1項乃至第3項のいずれかに記載の排煙の脱硫脱硝同時処理方法。

(5) 濃縮-冷却-アルカリ土類金属水酸化物処理-固液分離の工程における濃縮を、排煙冷却との熱交換により行なう特許請求の範囲第1項乃至第4項のいずれかに記載の排煙の脱硫脱硝同時処理方法。

(6) 濃縮-冷却-アルカリ土類金属水酸化物処理-固液分離の工程は、濃縮、冷却したものにアルカリ土類金属水酸化物を加えて析出した固形物を一括して固液分離するか、または、濃縮、冷却により晶出した晶出固形物を固液分離により除去した溶液にアルカリ土類金属水酸化物を加えて処理して析出した固形物を固液分離するかのいずれか。

である特許請求の範囲第1項乃至第5項のいずれかに記載の排煙の脱硫脱硝同時処理方法。

(7) 該固形物~~灰~~焼処理工程は 300~500℃ の温度、好ましくは 350℃ の温度付近で行う特許請求の範囲第1項乃至第~~6~~^{のいずれかに}項記載の排煙の脱硫脱硝同時処理方法。 6字加入

(8) 該固形物~~灰~~焼処理工程において発生したガスを吸収工程における被処理排煙中に送入する特許請求の範囲第1項乃至第7項記載の排煙の脱硫脱硝同時処理方法。 6字加入

3. 発明の詳細な説明

本発明は湿式排煙無害化処理に関するものにして、更に詳細には、排煙中の硫黄酸化物 (SO_x) および窒素酸化物 (NO_x) を吸収することにより生成した化合物を効果的に処理して系外に分離して吸収液の反応性を維持せしめて、閉サイクルプロセスを合理的に行なわしめることに関するものである。

従来、排煙中の SO_x および NO_x を同時除去する方法としていくつかのものが提案されている。そ

れらのうち、湿式により SO_x を吸収して生成する亜硫酸イオン (SO_3^{2-}) により NO_x を同時に吸収除去する方法が見出され、これを用いたプロセスを確立するため種々の提案がなされている。この方法はエチレンジアミン四酢酸の鉄キレートで代表される遷移金属元素の錯化物の作用により NO_x を効果的に吸収させ、続いて SO_3^{2-} と反応させてイミドジスルホン酸イオン ($[\text{NH}(\text{SO}_3)_2]^{2-}$) やスルファミン酸イオン (NH_2SO_3^-) のような窒素含有イオンとするものである。

このような方法においては、いかに NO_x を効果的に吸収させるかが重要点であり、そのためには溶液中の SO_3^{2-} を一定濃度に連続して維持させる必要がある。それにはナトリウムで代表されるアルカリ金属のイオンを共存させることが有効である。また、 SO_x を高濃度に含む排煙の場合は、 NO_x の吸収反応に消費される以外の SO_3^{2-} と反応する物質が必要となるが、これには SO_x の吸収能を持つ物質であればよく、アルカリ金属塩の他にアルカリ土類金属およびアンモニウムの水酸化物

炭酸塩、亜硫酸塩等が用いられている。

SO_x の吸収反応、すなわち脱硫反応は pH 値の支配性が強く溶液を pH 6 付近以上に維持して活性を低下せしめぬようにする必要があり、 NO_x の吸収反応、すなわち脱硝反応は $[\text{NH}(\text{SO}_3)_2]^{2-}$ や NH_2SO_3^- のような反応生成物の蓄積濃度に強く影響されて経時的に脱硝率が低下するものであり、それが対策として、それらの生成物を効果的に系外に分離することが必要である。

本発明は、閉サイクルにおいて上記のような、脱硝反応を阻害する反応生成物を効果的に吸収系から分離除去して脱硝反応の高活性を維持できる方法を提供することを目的とするものである。

本発明者等は、典型的脱硫脱硝同時処理吸収液の一つである、Fe-EDTA を含む芒硝および石灰石スラリーにおいて、脱硫反応によりジチオン酸イオン ($\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$) が高濃度に副成することを見出した。また、このジチオン酸イオンを難溶性物質に変えるものがなく、通常の薬品添加といった手段では沈渣物として分離できない点を考慮し、種々

々検討の結果、単純ではあるが溶液を濃縮させることが最も効果的なジチオン酸塩の分離除去方法であることを見出した。

一方、イミドジスルホン酸イオンおよびスルファミン酸イオンについては、存在比率の高い前者はカルシウムで代表されるアルカリ土類金属の化合物と pH 8.5 以上で反応し固形物を生成することを見出し、溶液を濃縮したものにおいてはこの効果がさらに促進されることが判明した。

SO_3^{2-} はカルシウムのようなアルカリ土類金属の化合物と反応して難溶性塩を生成するので、容易に溶液から分離できるものである。このようにして反応生成物の多くは固形物として分離できるものであるが、どのような方法で実施するかが実際のプロセス開発上の要点となる。

本発明者等は、ボイラで代表される燃焼装置において、排煙を湿式法により無害化する場合、前炭器および空気予熱器で熱回収された排煙がなお 140 ~ 150℃ の温度であり、これを実用的な気液接触温度である、55℃ 前後の温度に下げた

導びかれ、55℃ 前後の温度に冷却されて、中間部 2 を介して吸収塔 10 へ導びかれる。吸収塔 10 においては、エチレンジアミン四酢酸の鉄キレートで代表される NO_x 吸収能を与えるための遷移金属元素の錯化合物と、 SO_x 吸収能を与えるためのアルカリ金属、アルカリ土類金属およびアンモニウムの塩の 1 種以上の成分、好ましくはナトリウム塩を含む、例えば、亜硫酸ナトリウムまたは芒硝と石灰石とを含む混合溶液よりなる吸収液をライン 11 より導き無堰外孔板またはもれ棚等の手段で気液接触させて脱硫反応と脱硝反応とを同時に行なわせて排煙を無害化する。

無害化された排煙は、煙道 3 を通して放出される。脱硫脱硝反応生成物を含む溶液は、ライン 12 から循環タンク 20 に導かれ、その大部分はライン 21 から送出され、ライン 11、吸収塔 10、ライン 12 を経て循環せしめられる。吸収液を構成する各種の薬品はライン 22 によつて補われる。

反応生成物が蓄積した循環液はライン 23 を通して酸化塔 30 へ導かれ、ライン 31 から送入さ

め、水の蒸発潜熱により冷却している点に着目し、本発明を見出すに至つたものである。

本発明は上記に基づくものにして、その特徴とするところは、排煙中の SO_x および NO_x を、エチレンジアミン四酢酸の鉄キレートで代表される遷移金属元素の錯化合物と、アルカリ金属、アルカリ土類金属およびアンモニウムの塩の 1 種以上とを含んでなる混合液を吸収液として排煙に気液接触せしめて NO_x はイミドジスルホン酸イオンとスルファミン酸イオンとに成し、 SO_x は亜硫酸イオンとジチオン酸イオンとに成し、それらのイオンを含む溶液を加熱濃縮し、冷却し、冷却した溶液にアルカリ土類金属の水酸化物を加えて処理し、生成固形物を分離して、焼却処理することを含むことよりなるものである。

以下に本発明を実施例につき、第 1 図の工程ブロック図を参照して具体的に説明する。

第 1 図において、空気予熱器等で熱回収された排煙は、煙道 1 から、排煙が冷却されてそれにより溶液中の水分を蒸発して濃縮する濃縮塔 50 へ

れる空気により酸化処理される。酸化処理は、通常、pH 約 5 以下で行なわれる。このとき SO_2 が発生するので、その SO_2 はライン 32 により吸収塔 10 の上流で排煙に合流せしめられる。酸処理により、脱硫反応で生成した亜硫酸塩は硫酸塩にされ、吸収液の成分として石灰石が用いられた場合は石膏が生成し、そのようなスラリーはライン 33 から遠心分離機の如き固液分離装置 40 へ導かれて石膏を副生物としてライン 41 により回収される。

固液分離した溶液はライン 42 から濃縮塔 50 へ導かれるが、濃縮を調節するために供給液量を加減する必要がある場合には、バイパスライン 43 により溶液の一部は循環タンク 20 へ戻す。

吸収液にアルカリ土類金属化合物を用いないで、吸収反応により固形物が生成しない場合は、循環液の一部をバイパスライン 51 から濃縮塔 50 へ直接導く。

濃縮塔 50 は排煙を冷却し、同時に溶液を濃縮させるものであり、その場合の気液接触はいかな

る方式でもよく、ライン 52 により溶液を循環させて濃縮させる。濃縮は塩類が固形物として若干品出または析出するまで行なうのが望ましく、通常 2 ないし 5 倍程度に濃縮させる。濃縮過程で溶液の pH が低下していくが、pH は 3 ないし 4 に維持するのが望ましい。これには石灰石粉末等のアルカリ剤を時々添加するのがよい。なお、この濃縮過程においては、脱硫反応を行なわせないことが必要であり、溶液の pH は 5 以上に高めぬことが好ましい。これは脱硝反応に対し、亜硫酸ガスを共存させる必要があるためであり、ライン 51 から供給される溶液の pH が高い場合には、ライン 53 から硫酸のような酸を添加する。また反応生成物たるジチオン酸イオンの濃度に対して、共存ナトリウムイオンが当量以下の場合には、同様にしてライン 53 から芒硝のようなナトリウム塩を添加することが次に行なうジチオン酸塩の分離に対し効果がある。

濃縮された溶液はライン 54 から冷却装置 60 へ導かれ、海水のような冷却剤をライン 61 から

ライン 32 へ合流させられる。脱硝における分解温度は 300 ~ 500 °C、好ましくは 350 °C 付近がよい。

脱硝処理残留物は、アルカリ金属およびアルカリ土類金属の硫酸塩であり、これらはライン 83 から溶解槽 110 へ導き、ライン 111 から水を供給してアルカリ金属硫酸塩を溶解させる。石膏のようなアルカリ土類金属の硫酸塩は溶解しないので、これらはライン 112 から遠心分離機のような固液分離装置 120 へ導き、固液分離してライン 121 から固形物を回収する。

芒硝のようなアルカリ金属硫酸塩を含む溶液はライン 122 から循環タンク 20 へもどし、吸収液の一成分として再使用する。

以上のプロセスにより、脱硫脱硝反応により生成する生成物のうち、主要な化合物、すなわち、プロセスを連続して続行させるためにその系外へ除去する必要がある物質は効果的に分離できるとになつたのである。

次に、本発明の工程における効果を試験例につ

導いて冷却するとジチオン酸イオンの大部分はナトリウム塩として晶析し、イミドジスルホン酸塩およびスルファミン酸塩等も一部が析出してくる。

固形物を含む溶液はライン 62 から遠心分離機のような固液分離装置 70 へ導いて固液分離し、固形物はライン 71 から脱硝処理装置 80 へ導く。溶液はライン 72 から反応槽 90 へ導き、ライン 91 から水酸化カルシウムを加えて、溶液の pH を 8.5 付近に高め、遷移金属元素の錯化物を安定にさせておきながら、イミドジスルホン酸のカルシウム化合物を析出させ、ライン 92 から遠心分離機のような固液分離装置 100 へ導いて固液分離し、固形物はライン 101 から脱硝処理装置 80 へ導く。溶液はライン 102 から循環タンク 20 へもどし、再び吸収液として使用する。

脱硝処理装置 80 としては、ロータリーキルンのようなものでよく、ライン 81 から供給される熱源により脱硝分解処理されて、固形物は分解されて、その際発生するガス中には SO_2 と若干の NH_3 が含まれるので、それらはライン 82 によつ

き以下に示す。

ベンチユリー式濃縮塔および多段の多孔板を備えた内径 100 mm の吸収塔からなる装置において、硫酸第 1 鉄 0.1 mol/L、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム 0.1 mol/L、芒硝 0.5 mol/L、および pH を 6 以上に維持するための石灰石粉末からなるスラリー 80 L を吸収塔に循環させ、これに SO_2 500 ppm、NO 150 ppm を含む排煙を 50 Nm^3/h の割合で導き気液接触させた。これにより脱硫率は 95 % 以上が得られ、脱硝率は 70 % が維持された。

100 時間運転後、脱硫脱硝反応による生成物を系外に除去するため、循環液 10 L を抜き出し、硫酸を添加して pH を 4 とした後、酸化装置で空気酸化処理を行つた。これによりスラリー中に含まれていた亜硫酸カルシウムの大半は石膏にまで酸化された。この石膏を遠心分離機で分離除去した溶液を濃縮塔に導き、液量が 3 L になるまで循環させた。この操作で溶液の pH が低下してくるが、pH 4 以上を維持させるため若干の石灰石粉

末を時々添加した。この操作で若干の固形物が析出したが、これらは主に石膏であつた。

この溶液を取り出し放冷後、約15℃の水道水で冷却したところ、ジチオン酸ナトリウムの粗粒が晶析した。これを分離した。

分離液を十分攪拌しながら消石灰を加えてpH 8.5とし、1時間放置した。これにより固形物が析出してきたが、その大半はイミドジスルホン酸ナトリウムカルシウムであつた。これを遠心分離機により固液分離した。

この分離液を再び吸収液にもどし、約7μの水を加えて脱硫脱硝反応を継続させたところ、脱硫および脱硝性能に低下はみられなかつた。

なお、以上の反応生成物の分離操作において、分取溶液に対し、硫酸化合物は83%が、また亜硫酸化合物は67%が系外に除去された。

以上の操作において分離された固形物のうち、ジチオン酸ナトリウムとイミドジスルホン酸ナトリウムカルシウムを主成分とする固形物を混ぜ合わせ、空気雰囲気中350℃で1時間煅焼処理し

たところ、多量のSO₂と若干のNH₃を含むガスが発生した。残留物は石膏と芒硝を主成分とする物質であつた。この物質を温水により溶解処理したところ芒硝の大半を溶解させることができ、その残渣は水和化された石膏(CaSO₄・2H₂O)を主成分とするものであつた。

以上の結果から、分離された反応生成物は煅焼処理により分解し、ナトリウムのようなアルカリ金属は硫酸塩として回収して再使用できることが確認された。

なお、固形物には、示差熱分析により確認したところ、200℃付近、250℃付近、300℃～350℃にそれぞれ熱分解する物質が含まれていることが解つた。これらのことから煅焼温度は350℃以上であればよいことが確認された。一方煅焼処理における残留物質中、代表的なアルカリ土類金属硫酸塩である石膏は熱分解温度の高まるに従い、水和性の乏しい焼致石膏となるので、煅焼処理温度はあまり高いのは好ましくなく、500℃以下で、最も好ましいのは350℃付近で

あることが見出された。

以上の如く、本発明によれば、閉サイクルにおいて脱硝反応を低下させるような吸収反応生成物を効果的に系外に分離することができて排煙中のSO_xおよびNO_xの無害化処理が効果的に行なうことができることが確認できた。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の一実施例における工程ブロック図である。

- 10 … 吸収塔
- 20 … 循環タンク
- 30 … 酸化塔
- 40, 70, 100, 120 … 固液分離装置
- 50 … 濃縮塔
- 60 … 冷却装置
- 80 … 煅焼処理装置
- 90 … 反応槽
- 110 … 溶解槽

図 1

